



(11)

EP 3 536 662 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.09.2019 Patentblatt 2019/37

(51) Int Cl.:
C01B 3/38 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 18160321.8

(22) Anmeldetag: 06.03.2018

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
 Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
 Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder:

- Wagner, Ulrich
06406 Bernburg (DE)
- Balthasar, Wolff
40833 Ratingen (DE)
- Koss, Ulrich
61348 Bad Homburg vor der Höhe (DE)

- Müller, Dierk
61184 Karben (DE)

(72) Erfinder:

- Wagner, Ulrich
06406 Bernburg (DE)
- Balthasar, Wolff
40833 Ratingen (DE)
- Koss, Ulrich
61348 Bad Homburg vor der Höhe (DE)
- Müller, Dierk
61184 Karben (DE)

(74) Vertreter: Patentanwälte Bauer Vorberg Kayser
Partnerschaft mbB
Goltsteinstraße 87
50968 Köln (DE)

(54) VERFAHREN ZUM ENTSCHWEFELN EINES KOHLENSTOFFHALTIGEN ENERGIETRÄGERSTROMS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms (1), wobei der kohlenstoffhaltige Energieträgerstrom (1) einem Pre-Reformer (2) zum Pre-Reforming des Energieträgerstroms (1) zugeführt wird, wobei Kohlenwasserstoffe des Energieträgerstroms (1) mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen in dem Pre-Reformer (2) durch eine Dampfreformierung in Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffoxide zum Erhalten eines entschwefelten methanhaltigen Stromes (3) aufgespalten werden und wobei der Pre-Reformer (2) eine Katalysatoranordnung (4) zur Katalyse der Dampfreformierung aufweist. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoranordnung (4) einen Vorkatalysator (5) zur Katalyse der Dampfreformierung in einer Vorkatalysatoraufnahme (6) und einen Hauptkatalysator (7) zur Katalyse der Dampfreformierung in einer Hauptkatalysatoraufnahme (8) aufweist, dass die Vorkatalysatoraufnahme (6) zu der Hauptkatalysatoraufnahme (8) beabstandet angeordnet ist und dass der Energieträgerstrom (1) die Vorkatalysatoraufnahme (6) vor der Hauptkatalysatoraufnahme (8) passiert. Ebenso betrifft die Erfindung eine entsprechende Anlage zum Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms (1).

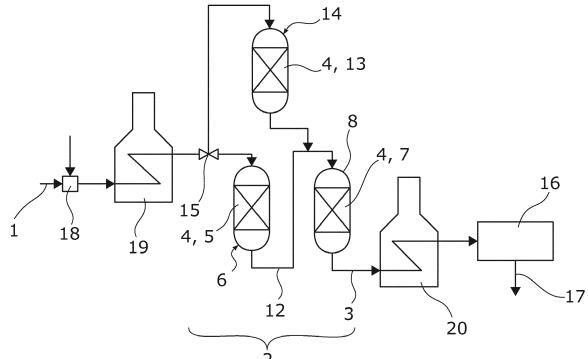


Fig. 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1 sowie eine Anlage zum Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 15.

[0002] Kohlenstoffhaltige Energieträger wie z. B. Erdgas weisen regelmäßig einen Anteil an Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff (H_2S) auf. Solche Schwefelverbindungen sind regelmäßig bei der weiteren Verarbeitung des kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms problematisch, weil Schwefel auf Katalysatoren wie etwa Nickel, die bei einer solchen weiteren Verarbeitung des Energieträgerstroms verwendet werden können, stark giftig wirkt. Der Schwefel wird von dem Katalysator aufgenommen, sodass der Schwefel gebunden wird und gleichzeitig der Katalysator deaktiviert. Daher ist es aus dem Stand der Technik bekannt, einen kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom einer Entschwefelung zu unterziehen, bevor der Energieträgerstrom weiteren Verarbeitungsstufen wie etwa solchen zu einer Dampfreformierung zugeführt wird.

[0003] Die aus dem Stand der Technik bekannte EP 1 616 828 A2, von welcher die vorliegende Erfindung ausgeht, beschreibt eine Vorrichtung zum adiabaten Pre-Reforming von Erdgas. Bevor das Erdgas einem Reaktor für das adiabate Pre-Reforming zugeführt wird, wird das Erdgas in einer Entschwefelungsstufe entschwefelt. Hierzu wird dem Erdgas ein Anteil von mehr als 1 % an Wasserstoff zugesetzt und einem Katalysator zum Entschwefeln durch Hydrierung zugeführt. Der Entschwefelungsstufe nachgelagert ist eine Wasserstoffrückgewinnungsstufe vorgesehen, durch die der Wasserstoff für die obige Zersetzung rückgewonnen werden kann.

[0004] Nachteilig an diesem Ansatz ist einerseits, dass neben dem Reaktor für die Hydrierung auch eine Vorrichtung sowohl für die Zersetzung des Wasserstoffs als auch für die Rückgewinnung des Wasserstoffs vorgesehen sein muss. Daneben sind für die Entschwefelung selbst auch geeignete Prozessparameter einzuhalten, welche insbesondere vom Schwefelanteil abhängig sind. Gleichzeitig muss auch gewährleistet sein, dass die Entschwefelung sehr gründlich erfolgt, da bereits vergleichsweise geringe verbleibende Konzentrationen in den nachgelagerten Stufen zu einer Katalysatorvergiftung führen können. Im Ergebnis ist diese Art der Entschwefelung sowohl umständlich als auch in ihrer Wirkung häufig langfristig unzureichend.

[0005] Ausgehend von diesem Stand der Technik besteht die Aufgabe der Erfindung darin, einen Ansatz für die Entschwefelung bereitzustellen, der sowohl mit geringerem Aufwand auskommt als auch einen zuverlässigeren Schutz der nachgelagerten Stufen vor Schwefel in dem Energieträgerstrom bietet.

[0006] Bezogen auf ein Verfahren zum Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms mit den

Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1 wird die Ausgabe durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1 gelöst. Bezogen auf eine Anlage zum Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 15 wird die Ausgabe durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils von Anspruch 15 gelöst.

[0007] Wesentlich für die Erfindung ist die Erkenntnis, dass es gerade eine zusätzliche, der eigentlichen Reaktorstufe vorgelagerte weitere Reaktorstufe für ein Pre-Reforming des Energieträgerstroms ist, welche in besonders effektiver Weise für eine Entschwefelung des Energieträgerstroms verwendet werden kann. Ein solcher Ansatz ist erstens ökonomisch, weil er lediglich die Erweiterung eines ohnehin vorgesehenen Verfahrensschritts erfordert. So erübrigt sich etwa das Zusetzen von Wasserstoff, wohingegen eine Sättigung mit Wasserdampf ja für das Pre-Reforming ohnehin vorgesehen ist. Zweitens ist dieser Ansatz aber auch deshalb besonders wirksam, weil die Art des zu schützenden Katalysators - nämlich des Katalysators in dem Reaktor für das Pre-Reforming - genau der Art des Katalysators für die Entschwefelung und damit auch der Mechanismus der Entschwefelung demjenigen der potenziellen Katalysatorvergiftung entspricht. Daher wird vermieden, dass eine falsche Einstellung der Entschwefelung gegenüber dem zu schützenden Katalysator auftritt. Dabei bindet die vorgelagerte weitere Reaktorstufe den Schwefel, was zu einer fortschreitenden Degradation des Katalysators in der vorgelagerten weiteren Reaktorstufe führt. Dadurch wird einerseits der Katalysator in der nachgelagerten Reaktorstufe wirksam geschützt und andererseits kann die verbleibende Aufnahmefähigkeit des Katalysators in der vorgelagerten weiteren Reaktorstufe anhand des Degradationsgrads des Katalysators in ihr beurteilt werden. Schließlich werden auch weitere schädliche Stoffe wie etwa Mercaptane auf diese Weise zuverlässig entfernt.

[0008] Unter einem kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom sind hier und nachfolgend gasförmige oder flüssige Ströme mit Kohlenwasserstoffen und insbesondere mit Alkanen zu verstehen. Insbesondere zählt Erdgas, umfassend Methan, Ethan, Propan, Butan und ggf. höhere Kohlenwasserstoffe, hierzu. Der Energieträgerstrom kann neben diesen Energieträgern auch inerte Anteile wie Edelgase oder Stickstoff sowie Verunreinigungen wie etwa die zu entfernenden Schwefelverbindungen aufweisen.

[0009] Unter dem Begriff des "Pre-Reforming" wird hier und nachfolgend der an sich aus dem Stand der Technik bekannte Vorgang der adiabaten und katalytischen Dampfreformierung in einem Temperaturbereich verstanden, welcher unterhalb des Temperaturbereichs der eigentlichen Dampfreformierung liegt. Mit anderen Worten kann die an sich aus dem Stand der Technik bekannte Dampfreformierung im allgemeinen Sinne unterteilt werden in die - hier so bezeichnete - eigentliche Dampfreformierung in einem vergleichsweise höheren Temperaturbereich und das Pre-Reforming in einem vergleichs-

weise niedrigeren Temperaturbereich. Hier und nachfolgend bezeichnet der Begriff Dampfreformierung den Reformierungsvorgang im Allgemeinen, der Begriff Pre-Reforming eine Dampfreformierung in dem vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich mit einer geringen Umsetzung von Methan und der Begriff eigentliche Dampfreformierung eine Dampfreformierung, bei welcher es sich nicht um ein Pre-Reforming handelt und bei welcher eine weitergehende Umsetzung von Methan stattfindet. Beide Vorgänge - also die eigentliche Dampfreformierung und das Pre-Reforming - sind auf die chemische Reaktionen zentriert, welche durch die Gleichungen $C_mH_{2n} + mH_2O \leftrightarrow mCO + (m+n)H_2$ einerseits und $C_mH_{2n} + 2mH_2O \leftrightarrow mCO_2 + (2m+n)H_2$ andererseits beschrieben werden. Sowohl die eigentliche Dampfreformierung als auch das Pre-Reforming wird durch einen entsprechenden Katalysator katalysiert. Ebenso erfolgt sowohl die eigentliche Dampfreformierung als auch das Pre-Reforming adiabat. Die Unterscheidung zwischen der eigentlichen Dampfreformierung und dem Pre-Reforming wird nachstehend erläutert.

[0010] Bei der eigentlichen Dampfreformierung wird ein mit Wasserdampf gesättigter Speisestrom an Kohlenwasserstoffen in einen Produktstrom im Wesentlichen bestehend aus Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Es verbleiben nur geringe Restmengen an nicht umgewandelten Kohlenwasserstoffen. Speziell beträgt der molare Anteil an Methan des Produktstroms weniger als 10 %. Der kombinierte molare Anteil höherer Kohlenwasserstoffe des Produktstroms beträgt weniger als 1 %. Die eigentliche Dampfreformierung läuft in einem Temperaturbereich zwischen 500°C und 850°C, vorzugsweise zwischen 550°C und 850°C, ab. Dabei laufen neben den obenstehend formuläßig genannten Reformierungsreaktionen regelmäßig auch die Methanisierung und die Wassergas-Shift-Reaktion ab. Bei dieser eigentlichen Dampfreformierung herrscht bevorzugt ein Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis S/C zwischen 1 und 5 und insbesondere von im Wesentlichen 3.

[0011] Hingegen erfolgt das Pre-Reforming regelmäßßig - und in Abgrenzung von der eigentlichen Dampfreformierung - in einem Temperaturbereich zwischen 400°C und 550°C, vorzugsweise zwischen 400°C und 500°C, ab. Es ergibt sich ein Reaktionsgleichgewicht bei dem Methan - im Gegensatz zu den höheren Kohlenwasserstoffen - nur zu einem geringeren Teil aufgespaltet wird. Vorzugsweise liegt daher der molare Anteil von Methan im Produktstrom bei mindestens 50 % und kann insbesondere auch bei mindestens 80 % liegen. Das Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis S/C liegt beim Pre-Reforming vorzugsweise unter 3,5 und kann insbesondere auch unter 1 liegen, wobei etwa 0,3 ein möglicher Wert ist. Hierdurch bedingt erfolgt beim Pre-Reforming eine Umwandlung von Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen durch Dampfreformierung mit einem Katalysator in Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffoxide. Eine Umwandlung des Methans mit Wasser in Kohlenstoff-

monoxid und Wasserstoff gemäß der Reformreaktion $C_1H_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ findet also beim Pre-Reforming im Wesentlichen nicht statt, vielmehr kann die exotherme Synthese von Methan insbesondere aus den Produkten

- 5 der Reformierung der höheren Kohlenwasserstoffe in umgekehrter Reaktionsrichtung erfolgen. Dies kann insbesondere dazu führen, dass der molare Anteil an Methan nach einem Pre-Reforming dadurch ansteigt, dass aus der Umwandlung der höheren Kohlenwasserstoffe
- 10 Methan gebildet wird und das Methan selbst im Wesentlichen nicht aufgespalten wird. Das Pre-Reforming kann auch dadurch gekennzeichnet sein, dass sich durch die Reaktionsbedingungen sowohl die Reformreaktion des Methans $C_1H_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ als auch die Wassergas-Shift-Reaktion $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ im Wesentlichen im Reaktionsgleichgewicht befinden, sodass im Wesentlichen im Pre-Reformer nur eine Reformierung der höheren Kohlenwasserstoffe und ggf. Reaktionen stattfinden, die sich aus der resultierenden Änderung der
- 15 Gleichgewichtsbedingungen ergeben.
- 20

[0012] Die Unteransprüche 2 und 3 beschreiben besonders geeignete Merkmale für einen solchen Katalysator für die Entschwefelung.

- 25 **[0013]** Die Unteransprüche 5 und 6 beschreiben unterschiedliche Varianten der Trennung des - vorgelagerten - Vorkatalysators von dem - nachgelagerten - Hauptkatalysator.

- 30 **[0014]** Die Unteransprüche 7 und 8 beschreiben die Möglichkeit, zwei vorgelagerte Reaktorstufen abwechselnd zu betreiben und so bei Degradation der einen auf die andere ohne wesentliche Unterbrechung umschalten zu können.

- 35 **[0015]** Die Unteransprüche 9 bis 11 wiederum beschreiben eine bevorzugte Möglichkeit, die Degradation des Vorkatalysators zu erfassen.

[0016] Schließlich beschreiben die Unteransprüche 13 und 14 das vorschlagsgemäße Verfahren im Kontext eines Verfahrens zur Synthesegasgewinnung.

- 40 **[0017]** Weitere Einzelheiten, Merkmale, Ausgestaltungen, Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend anhand der lediglich ein Ausführungsbeispiel wiedergebenden Zeichnung erläutert. In der Zeichnung zeigt

- 45 **Fig. 1** schematisch das Fließbild einer Anlage zum Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms aus dem Stand der Technik und

- 50 **Fig. 2** schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung eines Ausführungsbeispiels des vorschlagsgemäßen Verfahrens.

- 55 **[0018]** Das vorschlagsgemäße Verfahren dient dem Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms 1, bei welchem es sich beispielsweise um einen Erdgasstrom handeln kann. Speziell wird das vorschlagsgemäße Verfahren durch die in der Fig. 2 darge-

stellte vorschlagsgemäße Anlage zum Entschwefeln des kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms 1 ausgeführt.

[0019] Die vorschlagsgemäße Anlage weist gemäß der Darstellung der Fig. 2 einen Pre-Reformer 2 zum Pre-Reforming des kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms 1 und zum Erhalten eines entschwefelten methanhaltigen Stroms 3 auf, wobei in dem Pre-Reformer 2 Kohlenwasserstoffe des Energieträgerstroms 1 mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen durch eine Dampfreformierung in Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffoxide aufgespalten werden und wobei der Pre-Reformer 2 eine Katalysatoranordnung 4 zur Katalysierung der Dampfreformierung aufweist. Diese Kohlenwasserstoffe mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen umfassen Ethan, Propan, Butan, Pentan und Hexan. Bei dieser Dampfreformierung findet auch eine Methanisierung und die Wassergas-Shift-Reaktion statt.

[0020] Die vorschlagsgemäße Anlage ist dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoranordnung 4 einen Vorkatalysator 5 zur Katalysierung der Dampfreformierung in einer Vorkatalysatoraufnahme 6 des Pre-Reformers 2 und einen Hauptkatalysator 7 zur Katalysierung der Dampfreformierung in einer Hauptkatalysatoraufnahme 8 des Pre-Reformers 2 aufweist. Bei der Vorkatalysatoraufnahme 6 und der Hauptkatalysatoraufnahme 8 kann es sich dabei um eine grundsätzlich beliebige, jeweilige Struktur des Pre-Reformers 2 handeln, welche den Vorkatalysator 5 bzw. den Hauptkatalysator 7 trägt, umschließt oder auf sonstige Weise aufgenommen hat.

[0021] Die vorschlagsgemäße Anlage ist weiter dadurch gekennzeichnet, dass - wie auch in der Fig. 2 dargestellt ist - die Vorkatalysatoraufnahme 6 zu der Hauptkatalysatoraufnahme 8 beabstandet angeordnet ist und dass der Energieträgerstrom 1 die Vorkatalysatoraufnahme 6 vor der Hauptkatalysatoraufnahme 8 passiert. Anders ausgedrückt ist die Vorkatalysatoraufnahme 6 der Hauptkatalysatoraufnahme 8 prozesstechnisch vorgelagert.

[0022] Vorzugsweise erfolgt die Dampfreformierung und damit speziell das Pre-Reforming in dem Pre-Reformer 2 adiabat, wobei speziell die Dampfreformierung in der Vorkatalysatoraufnahme 6 und der Hauptkatalysatoraufnahme 8 adiabat erfolgen kann. Ebenso ist bevorzugt, dass der molare Anteil von Methan in dem methanhaltigen Strom 3 höher als der molare Anteil von Methan in dem Energieträgerstrom 1 ist. Vorzugsweise erfolgt eine Erhöhung des molaren Anteils von Methan in dem methanhaltigen Strom 3 gegenüber dem Energieträgerstrom 1 durch die Dampfreformierung in dem Pre-Reformer 2 und hier insbesondere sowohl durch die Dampfreformierung in der Vorkatalysatoraufnahme 6 als auch durch die Dampfreformierung in der Hauptkatalysatoraufnahme 8. Speziell kann es sein, dass der molare Anteil von Methan in dem methanhaltigen Strom 3 mindestens 50 % und vorzugsweise mindestens 80 % beträgt. Bevorzugt ist der methanhaltige Strom 3 im Wesentlichen frei von höheren Kohlenwasserstoffen als Methan.

[0023] Da Schwefel hochwirksam durch Chemisorption

zu einer Deaktivierung speziell von Katalysatoren für die Dampfreformierung führt und somit als Katalysatorgift wirkt, bei diesem Wirken als Katalysatorgift aber durch den deaktivierte Katalysator gebunden wird, er-

folgt eine entsprechende fortschreitende Vergiftung nur des Vorkatalysators 5 und es wird wirksam verhindert, dass Schwefel in wesentlichem Umfang in den Hauptkatalysator 7 gelangen kann, solange der Energieträgerstrom 1 durch den Vorkatalysator 5 geführt wird und dieser noch aufnahmefähig für den Schwefel ist.

[0024] Dieses Vorgehen bietet gegenüber dem Ansatz aus dem Stand der Technik, welcher in der Fig. 1 dargestellt ist, eine Reihe von Vorteilen. Denn im Stand der Technik wird dem kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom 1 zunächst Wasserstoff 9 zugeführt, wobei dann in einem entsprechenden Reaktor 10 und unter Verwendung eines entsprechenden Katalysators eine Hydrierung stattfindet, sodass im Wesentlichen der gesamte Schwefel des Energieträgerstroms 1 in Schwefelwasserstoff umgesetzt wird. Regelmäßig muss dabei der Wasserstoff aufwändig aus einer PSA gewonnen werden und wäre im Grunde für den Gebrauch an einer anderen Stelle des Prozesses wertvoller. Anschließend wird der Energieträgerstrom 1 einem Auffangreaktor 11 mit Zinkoxid zugeführt, in welchem durch Bilden von festem Zinksulfat der Schwefelwasserstoff aus dem Energieträgerstrom 1 entfernt wird. Nachteilig an diesem Ansatz ist nicht nur, dass kostbarer Wasserstoff verwendet werden muss, sondern auch, dass bei einem Absinken des Schwefelanteils in dem Energieträgerstrom 1 auch das Funktionieren der Hydrierung beeinträchtigt werden kann.

[0025] Im Gegensatz dazu kommt die vorschlagsgemäße Lösung problemlos auch mit stark schwankenden Anteilen von Schwefel im Energieträgerstrom 1 zurecht. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass die vorschlagsgemäße Lösung auch in der Lage ist, die auch als Mercaptane bezeichneten Thioalkohole aus dem Energieträgerstrom 1 zu entfernen, was ansonsten nicht ohne Weiteres möglich ist.

[0026] Entsprechend zu der vorschlagsgemäßen Anlage wird bei dem vorschlagsgemäßen Verfahren der kohlenstoffhaltige Energieträgerstrom 1 dem Pre-Reformer 2 zum Pre-Reforming des Energieträgerstroms 1 zugeführt, wobei Kohlenwasserstoffe des Energieträgerstroms 1 mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen in dem Pre-Reformer 2 durch eine Dampfreformierung in Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffoxide zum Erhalten eines entschwefelten methanhaltigen Stromes 3 aufgespaltet werden. Weiter weist bei dem vorschlagsgemäßen Verfahren der Pre-Reformer 2 eine Katalysatoranordnung 4 zur Katalysierung der Dampfreformierung auf.

[0027] Das vorschlagsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoranordnung 4 einen Vorkatalysator 5 zur Katalysierung der Dampfreformierung in einer Vorkatalysatoraufnahme 6 und einen Hauptkatalysator 7 zur Katalysierung der Dampfreformierung in einer Hauptkatalysatoraufnahme 8 aufweist,

dass die Vorkatalysatoraufnahme 6 zu der Hauptkatalysatoraufnahme 8 beabstandet angeordnet ist und dass der Energieträgerstrom 1 die Vorkatalysatoraufnahme 6 vor der Hauptkatalysatoraufnahme 8 passiert.

[0028] Eine bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist dadurch gekennzeichnet, dass der Vorkatalysator 5 ein Trägermaterial und ein aktives Metall aufweist, wobei das aktive Metall Nickel, Kobalt, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium und/oder Rhodium umfasst oder daraus besteht. Es kann weiter sein vorzugsweise, dass das Trägermaterial Aluminiumoxid oder Erdalkalimetallaluminate umfasst oder daraus besteht. Insbesondere kann es sein, dass das aktive Metall eine massenbezogene spezifische Oberfläche von mindestens 15 m²/g aufweist.

[0029] Grundsätzlich kann der Hauptkatalysator 7 auch eine andere Materialzusammensetzung als der Vorkatalysator 5 aufweisen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist jedoch dadurch gekennzeichnet, dass der Hauptkatalysator 7 ein aktives Metall aufweist, welches im Wesentlichen dem aktiven Metall des Vorkatalysators 5 entspricht. Ebenso ist bevorzugt, dass der Hauptkatalysator 7 ein Trägermaterial aufweist, welches im Wesentlichen dem Trägermaterial des Vorkatalysators 5 entspricht. So kann es insbesondere sein, dass der Hauptkatalysator 7 in seinen Materialeigenschaften im Wesentlichen dem Vorkatalysator 5 entspricht. Diese Materialeigenschaften betreffen dann nicht nur die Zusammensetzung des Hauptkatalysators 7, sondern auch Merkmale wie Porengröße etc. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass potenziell den Hauptkatalysator 7 vergiftende Stoffe von dem Vorkatalysator 5 zuverlässig abgefangen werden.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist vorgesehen, dass die von dem Vorkatalysator 5 katalysierte Dampfreformierung bei einer Temperatur zwischen 400° C und 550° C, vorzugsweise zwischen 400° C und 500 ° C, stattfindet. Grundsätzlich kann die Dampfreformierung des Hauptkatalysators auch bei einer abweichenden Temperatur stattfinden. Bevorzugt ist jedoch, dass die von dem Hauptkatalysator 7 katalysierte Dampfreformierung bei einer Temperatur stattfindet, welche im Wesentlichen der Temperatur der von dem Vorkatalysator 5 katalysierten Dampfreformierung entspricht.

[0031] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist vorgesehen, dass die Vorkatalysatoraufnahme 6 einen im Wesentlichen geschlossenen Vorreaktionsraum zur Aufnahme des Vorkatalysators 5 aufweist. Alternativ oder zusätzlich kann es sein, dass die Hauptkatalysatoraufnahme 8 einen im Wesentlichen geschlossenen Hauptreaktionsraum zur Aufnahme des Hauptkatalysators 7 aufweist. Vorzugsweise ist der Hauptreaktionsraum beabstandet zu

dem Vorreaktionsraum. Anders ausgedrückt kann es sich - wie auch in der Fig. 2 dargestellt - bei der Vorkatalysatoraufnahme 5 um einen Vorreaktor oder eine Vorreaktorstufe handeln, welcher separat und beabstandet zu dem von der Hauptkatalysatoraufnahme 8 gebildeten Hauptreaktor oder der gebildeten Hauptreaktorstufe angeordnet ist.

[0032] Eine bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist entsprechend dadurch gekennzeichnet, dass die Vorkatalysatoraufnahme 6 durch mindestens eine Wandung von der Hauptkatalysatoraufnahme 8 getrennt ist. Im Ausführungsbeispiel der Fig. 2 wird diese mindestens eine Wandung durch die Wände des Vorreaktors und des Hauptreaktors gebildet. Weiter ist bevorzugt, dass der Pre-Reformer 2 eine insbesondere rohrartige Leitungsstrecke 12 zum Führen des Energieträgerstroms 1 von der Vorkatalysatoraufnahme 6 zu der Hauptkatalysatoraufnahme 8 aufweist.

[0033] Grundsätzlich kann nur ein einzelner Vorkatalysator 5 und nur ein einzelner Hauptkatalysator 7 vorgesehen sein. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage entsprechend der Darstellung in der Fig. 2 ist speziell dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoranordnung 4 einen weiteren Vorkatalysator 13 zur Katalyse der Dampfreformierung in einer weiteren Vorkatalysatoraufnahme 14 - welche vorzugsweise von dem Pre-Reformer 2 umfasst ist - aufweist, welche weitere Vorkatalysatoraufnahme 14 beabstandet zu der Vorkatalysatoraufnahme 6 angeordnet ist und dass der Energieträgerstrom 1 durch eine schaltbare Ventilanordnung 15, welche ebenfalls bevorzugt von dem Pre-Reformer 2 umfasst ist, abwechselnd durch die Vorkatalysatoraufnahme 6 und die weitere Vorkatalysatoraufnahme 14 vor der Hauptkatalysatoraufnahme 8 geführt wird. Wie dargestellt ist die weitere Vorkatalysatoraufnahme 14 auch zu der Hauptkatalysatoraufnahme 8 beabstandet angeordnet. Auf diese Weise kann bei fortgeschrittenen Schwefelaufnahme durch den Vorkatalysator 5 ein Umschalten auf den weiteren Vorkatalysator 13 erfolgen. Grundsätzlich kann der weitere Vorkatalysator 13 in verschiedener Hinsicht unterschiedlich zu dem Vorkatalysator 5 sein. Bevorzugt ist jedoch, dass der weitere Vorkatalysator 13 in seinen Materialeigenschaften im Wesentlichen dem Vorkatalysator 5 entspricht.

[0034] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist vorgesehen, dass die weitere Vorkatalysatoraufnahme 14 vorzugsweise in ihrer Geometrie im Wesentlichen der Vorkatalysatoraufnahme 6 entspricht, insbesondere, dass eine Masse des Vorkatalysators 5 im Wesentlichen einer Masse des weiteren Vorkatalysators 13 entspricht.

[0035] Die Entsprechung des Vorkatalysators 5 zu dem weiteren Vorkatalysator 13 geht dann über die Materialeigenschaften hinaus.

[0036] Grundsätzlich kann das obige Umschalten der

Ventilanordnung 15 anhand beliebiger Bedingungen oder Kriterien erfolgen. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist jedoch vorgesehen, dass ein Degradationsgrad des Vorkatalysators 5 gemessen wird und dass bei Überschreiten einer Degradationsschwelle durch den gemessenen Degradationsgrad die Vorkatalysatoraufnahme 6 von dem Energieträgerstrom 1 getrennt wird. Mit anderen Worten passiert der Energieträgerstrom 1 - zumindest vorübergehend - die Vorkatalysatoraufnahme 6 nicht mehr und es findet keine von dem Vorkatalysator 5 katalysierte Dampfreformierung mehr statt. Weiter ist es bevorzugt, dass nach dem Trennen der Vorkatalysatoraufnahme 6 von dem Energieträgerstrom 1 der Vorkatalysator 5 in der Vorkatalysatoraufnahme 6 durch einen frischen Vorkatalysator 5 ersetzt wird. Bei Degradation des weiteren Vorkatalysators 13 kann die Ventilanordnung 15 entsprechend wieder zurückgeschaltet werden.

[0037] Grundsätzlich kann das Trennen der Vorkatalysatoraufnahme 6 von dem Energieträgerstrom 1 auf beliebige Art und Weise erfolgen. Eine bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist dadurch gekennzeichnet, dass die Vorkatalysatoraufnahme 6 dadurch von dem Energieträgerstrom 1 getrennt wird, dass durch Schalten der Ventilanordnung 15 der Energieträgerstrom 1 durch die weitere Vorkatalysatoraufnahme 14 geführt wird. Hier ist weiter bevorzugt, dass durch Schalten der Ventilanordnung 15 eine Dampfreformierung in der Vorkatalysatoraufnahme 6 beendet wird. Auf diese Weise kann der Vorkatalysator 5 in der Vorkatalysatoraufnahme 6 ersetzt werden.

[0038] Der Degradationsgrad des Vorkatalysators 5 kann prinzipiell auf beliebige Art und Weise gemessen werden. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist dadurch gekennzeichnet, dass das Messen des Degradationsgrads des Vorkatalysators 5 ein Messen eines Temperaturgefälles entlang eines Strömungspfads im Vorkatalysator 5 umfasst. Solange der Vorkatalysator 5 nämlich nicht degradiert ist, findet die von ihm katalysierte endotherme Dampfreformierung statt, welche zu dem Temperaturgefälle führt. Ist der Vorkatalysator 5 hingegen degradiert, sinkt die Temperatur entlang des Vorkatalysators 5 nicht mehr in dem selben Maße oder steigt womöglich sogar auf Grund von exothermen Reaktionen an. Daher ist es bevorzugt, dass die Degradationsschwelle überschritten wird, und vorzugsweise damit eine Degradation festgestellt wird, wenn das gemessene Temperaturgefälle hinsichtlich seines maximalen Betrags eine Gefälleschwelle unterschreitet. Mit anderen Worten indiziert ein geringeres Temperaturgefälle das Vorliegen einer Degradation. Ein Degradationsgrad des weiteren Vorkatalysators 13 kann auf sinngemäße gleiche Art und Weise gemessen werden.

[0039] Grundsätzlich kann der Vorkatalysator 5 eine

beliebige Masse und ein beliebiges Volumen aufweisen. Bevorzugt ist es, dass der Vorkatalysator 5 und/oder der weitere Vorkatalysator 13 eine geringere Masse und/oder ein geringeres Volumen als der Hauptkatalysator 7 aufweist. Auf diese Weise muss nur eine geringere Menge an Vorkatalysator 5 ersetzt werden.

[0040] Prinzipiell kann der methanhaltige Strom 3 einer beliebigen Verwendung zugeführt werden. Gemäß der Darstellung in der Fig. 2 ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage vorgesehen, dass der methanhaltige Strom 3 einer Synthesegasreaktoranordnung 16 zugeführt wird zum Aufspalten des Methans des methanhaltigen Stroms 3 und zum Erhalten eines Synthesegassstroms 17 mit Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden. Bevorzugt ist hier, dass der Synthesegassstrom 17 einen molaren Anteil an Methan von weniger als 10 % aufweist. Insbesondere kann es sein, dass der Synthesegassstrom 17 im Wesentlichen frei von Kohlenwasserstoffen ist.

[0041] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens und der vorschlagsgemäßen Anlage ist vorgesehen, dass - wie auch in der Fig. 2 dargestellt - der kohlenstoffhaltige Energieträgerstrom 1 prozesstechnisch dem Pre-Reformer 2 vorgelagert einer Sättigungsvorrichtung 18 zur Anreicherung mit Wasserdampf zugeführt wird. Vorzugsweise wird der kohlenstoffhaltige Energieträgerstrom 1 prozesstechnisch dem Pre-Reformer 2 vorgelagert einer Heizanordnung 19 zum Aufheizen des Energieträgerstroms 2 zugeführt. Insbesondere kann es sein, dass der methanhaltige Strom 3 prozesstechnisch der Synthesegasreaktoranordnung 16 vorgelagert einer weiteren Heizanordnung 20 zum Aufheizen des methanhaltigen Stroms 2 zugeführt wird.

Patentansprüche

- 40 1. Verfahren zum Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms (1), wobei der kohlenstoffhaltige Energieträgerstrom (1) einem Pre-Reformer (2) zum Pre-Reforming des Energieträgerstroms (1) zugeführt wird, wobei Kohlenwasserstoffe des Energieträgerstroms (1) mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen in dem Pre-Reformer (2) durch eine Dampfreformierung in Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffoxide zum Erhalten eines entschwefelten methanhaltigen Stromes (3) aufgespaltet werden und wobei der Pre-Reformer (2) eine Katalysatoranordnung (4) zur Katalysierung der Dampfreformierung aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoranordnung (4) einen Vorkatalysator (5) zur Katalysierung der Dampfreformierung in einer Vorkatalysatoraufnahme (6) und einen Hauptkatalysator (7) zur Katalysierung der Dampfreformierung in einer Hauptkatalysatoraufnahme (8) aufweist, dass die Vorkatalysatoraufnahme (6) zu der**

- Hauptkatalysatoraufnahme (8) beabstandet angeordnet ist und dass der Energieträgerstrom (1) die Vorkatalysatoraufnahme (6) vor der Hauptkatalysatoraufnahme (8) passiert.
- 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Vorkatalysator (5) ein Trägermaterial und ein aktives Metall aufweist, wobei das aktive Metall Nickel, Kobalt, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium und/oder Rhodium umfasst, vorzugsweise, dass das Trägermaterial Aluminiumoxid oder Erdalkalimetallaluminate umfasst, insbesondere, dass das aktive Metall eine massenbezogene spezifische Oberfläche von mindestens 15 m²/g aufweist.
- 10
- 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Hauptkatalysator (7) ein aktives Metall aufweist, welches im Wesentlichen dem aktiven Metall des Vorkatalysators (5) entspricht, vorzugsweise, dass der Hauptkatalysator ein Trägermaterial aufweist, welches im Wesentlichen dem Trägermaterial des Vorkatalysators (5) entspricht, insbesondere, dass der Hauptkatalysator (7) in seinen Materialeigenschaften im Wesentlichen dem Vorkatalysator (5) entspricht.
- 20
- 25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die von dem Vorkatalysator (5) katalysierte Dampfreformierung bei einer Temperatur zwischen 400° C und 550° C stattfindet, vorzugsweise, dass die von dem Hauptkatalysator (7) katalysierte Dampfreformierung bei einer Temperatur stattfindet, welche im Wesentlichen der Temperatur der von dem Vorkatalysator (5) katalysierten Dampfreformierung entspricht.
- 30
- 35
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorkatalysatoraufnahme (6) einen im Wesentlichen geschlossenen Vorreaktionsraum zur Aufnahme des Vorkatalysators (5) aufweist und/oder dass die Hauptkatalysatoraufnahme (8) einen im Wesentlichen geschlossenen Hauptreaktionsraum zur Aufnahme des Hauptkatalysators (7) aufweist, vorzugsweise, wobei der Hauptreaktionsraum beabstandet zu dem Vorreaktionsraum ist.
- 40
- 45
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorkatalysatoraufnahme (6) durch mindestens eine Wandung von der Hauptkatalysatoraufnahme (8) getrennt ist, vorzugsweise, dass der Pre-Reformer (2) eine insbesondere rohrartige Leitungsstrecke (12) zum Führen des Energieträgerstroms (1) von der Vorkatalysatoraufnahme (6) zu der Hauptkatalysatoraufnahme (8) aufweist.
- 50
- 55
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Katalysatoranordnung (4) einen weiteren Vorkatalysator (13) zur Katalysierung der Dampfreformierung in einer weiteren Vorkatalysatoraufnahme (14), insbesondere des Pre-Reformers (2), aufweist, welche weitere Vorkatalysatoraufnahme (14) beabstandet zu der Vorkatalysatoraufnahme (6) angeordnet ist und dass der Energieträgerstrom (1) durch eine schaltbare Ventilanordnung (15) abwechselnd durch die Vorkatalysatoraufnahme (6) und die weitere Vorkatalysatoraufnahme (14) vor der Hauptkatalysatoraufnahme (7) geführt wird, vorzugsweise, dass der weitere Vorkatalysator (13) in seinen Materialeigenschaften im Wesentlichen dem Vorkatalysator (5) entspricht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weitere Vorkatalysatoraufnahme (14) vorzugsweise in ihrer Geometrie im Wesentlichen der Vorkatalysatoraufnahme (6) entspricht, insbesondere, dass eine Masse des Vorkatalysators (5) im Wesentlichen einer Masse des weiteren Vorkatalysators (13) entspricht.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Degradationsgrad des Vorkatalysators (5) gemessen wird und dass bei Überschreiten einer Degradationsschwelle durch den gemessenen Degradationsgrad die Vorkatalysatoraufnahme (6) von dem Energieträgerstrom (1) getrennt wird, vorzugsweise, dass nach dem Trennen der Vorkatalysatoraufnahme (6) von dem Energieträgerstrom (1) der Vorkatalysator (5) in der Vorkatalysatoraufnahme (6) durch einen frischen Vorkatalysator (5) ersetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorkatalysatoraufnahme (6) dadurch von dem Energieträgerstrom (1) getrennt wird, dass durch Schalten der Ventilanordnung (15) der Energieträgerstrom (1) durch die weitere Vorkatalysatoraufnahme (14) geführt wird, vorzugsweise, dass durch Schalten der Ventilanordnung (15) eine Dampfreformierung in der Vorkatalysatoraufnahme (6) beendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Messen des Degradationsgrads des Vorkatalysators (5) ein Messen eines Temperaturgefälles entlang eines Strömungspfads im Vorkatalysator (5) umfasst, vorzugsweise, dass die Degradationsschwelle überschritten wird, wenn das gemessene Temperaturgefälle hinsichtlich seines maximalen Betrags eine Gefälleschwelle unterschreitet.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **da-**

durch gekennzeichnet, der Vorkatalysator (5) eine geringere Masse und/oder ein geringeres Volumen als der Hauptkatalysator (7) aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **da-** 5
durch gekennzeichnet, dass der methanhaltige Strom (3) einer Synthesegasreaktoranordnung zugeführt wird zum Aufspalten des Methans des methanhaltigen Stroms (3) und Erhalten eines Synthesegassstroms (17) mit Wasserstoff und Kohlenstoff- 10 oxiden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **da-**
durch gekennzeichnet, dass der kohlenstoffhaltige Energieträgerstrom (19) prozesstechnisch dem Pre-Reformer (2) vorgelagert einer Sättigungsvorrichtung (18) zur Anreicherung mit Wasserdampf zugeführt wird, vorzugsweise, dass der kohlenstoffhaltige Energieträgerstrom (1) prozesstechnisch dem Pre-Reformer (2) vorgelagert einer Heizanordnung (19) zum Aufheizen des Energieträgerstroms (1) zugeführt wird, insbesondere, dass der methanhaltige Strom (3) prozesstechnisch der Synthesegasreaktoranordnung (16) vorgelagert einer weiteren Heizanordnung (20) zum Aufheizen des methanhaltigen Stroms (3) zugeführt wird. 20 25
15. Anlage zum Entschwefeln eines kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms (1) mit einem Pre-Reformer (2) zum Pre-Reforming des kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms (1) und zum Erhalten eines entschwefelten methanhaltigen Stroms (3), wobei in dem Pre-Reformer (2) Kohlenwasserstoffe des Energieträgerstroms (1) mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen durch eine Dampfreformierung in Methan, Wasserstoff und Kohlenstoffoxide aufgespalten werden, wobei der Pre-Reformer (2) eine Katalysatoranordnung (4) zur Katalyse der Dampfreformierung aufweist, **dadurch gekennzeichnet,** 30 35 **dass** die Katalysatoranordnung (4) einen Vorkatalysator (5) zur Katalyse der Dampfreformierung in einer Vorkatalysatoraufnahme (6) des Pre-Reformers (2) und einen Hauptkatalysator (7) zur Katalyse der Dampfreformierung in einer Hauptkatalysatoraufnahme (8) des Pre-Reformers (2) aufweist, dass die Vorkatalysatoraufnahme (6) zu der Hauptkatalysatoraufnahme (8) beabstandet angeordnet ist und dass der Energieträgerstrom (1) die Vorkatalysatoraufnahme (6) vor der Hauptkatalysatoraufnahme (8) passiert. 40 45 50

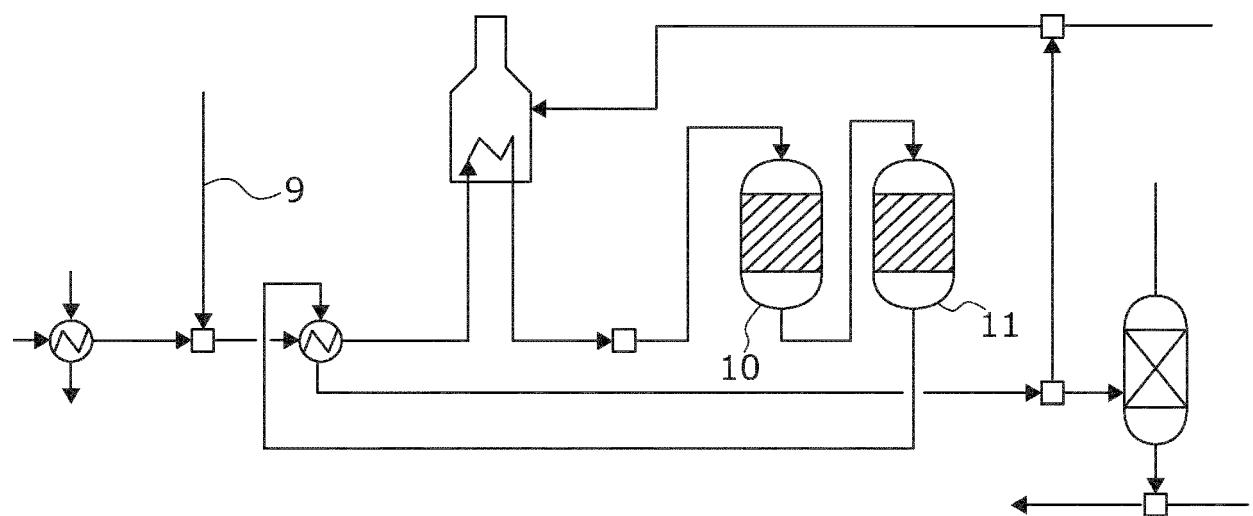


Fig. 1

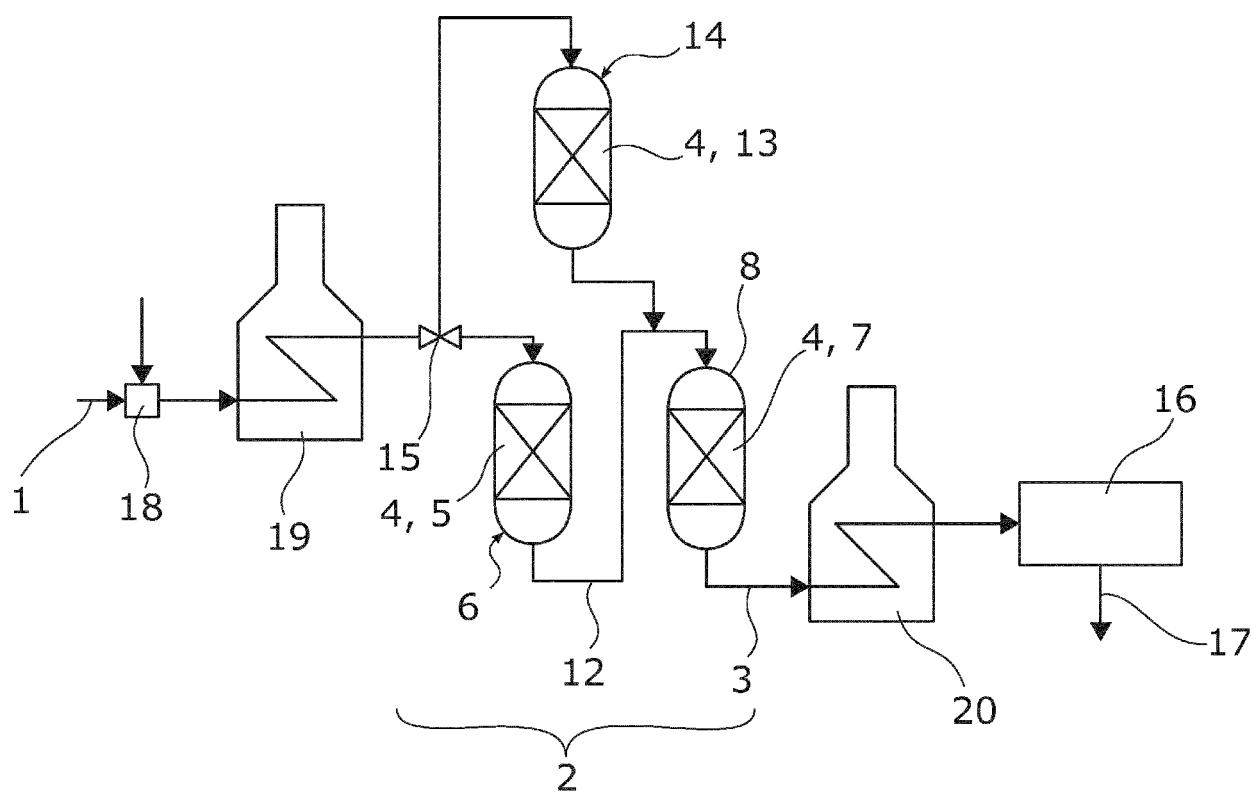


Fig. 2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 16 0321

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
	Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10	X	WO 2010/120962 A1 (AIR PROD & CHEM [US]; TECHNIP USA INC [US]; PENG XIANG-DONG [US]; GARG) 21. Oktober 2010 (2010-10-21)	1-6, 12-15	INV. C01B3/38
15	A	* Zusammenfassung * * Absätze [0032] - [0036] * * Absatz [0040] * * Absätze [0051] - [0053] * * Abbildungen 1,2 *	7-11	
20	X	----- US 2012/157731 A1 (GROVER BHADRA S [US]) 21. Juni 2012 (2012-06-21)	1-6, 12-15	
25	A	* Absätze [0001], [0012] - [0019] * * Abbildung 1 * * Ansprüche *	7-11	
30	X	----- US 2013/156685 A1 (VAUK DENNIS [US] ET AL) 20. Juni 2013 (2013-06-20)	1,5,6, 12-15	
35	A	* Absätze [0007] - [0009] * * Absätze [0024] - [0031] * * Absatz [0035] * * Abbildungen *	2-4,7-11	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
40	X	----- US 2014/171714 A1 (TROMEUR PASCAL [US] ET AL) 19. Juni 2014 (2014-06-19)	1,5,6, 12-15	C01B
45	A	* Absätze [0007], [0018], [0018] * * Absatz [0020]; Abbildung 2 * * Absätze [0023], [0024]; Abbildung 4 * * Anspruch 1 *	2-4,7-11	
4	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
50	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
	München	27. Juni 2018	Harf-Bapin, E	
	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist		
	A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
	O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
	P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 16 0321

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10 X	US 6 447 736 B1 (AUTENRIETH RAINER [DE] ET AL) 10. September 2002 (2002-09-10) * Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 53 * * Spalte 4, Zeile 24 - Zeile 29 * * Abbildungen * * Ansprüche 5,9 *	1,5,6, 12-15	
15 A	J CROSS ET AL: "PRE-REFORMING IN SYNGAS PLANTS", NITROGEN + SYNGAS, Nr. 341, 1. Juni 2016 (2016-06-01), Seiten 40-48, XP055487678, * Absatz "Poisoning" *	1-15	
20 A	DE 10 2006 023248 A1 (LURGI AG [DE]) 22. November 2007 (2007-11-22) * Abbildung 2 *	7,8	
25	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
30			
35			
40			
45			
46	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
47	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 27. Juni 2018	Prüfer Harf-Bapin, E
48	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
49			
50			
51			
52			
53			
54			
55			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 16 0321

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-06-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	WO 2010120962 A1	21-10-2010	CA CN DK EP ES US WO	2750866 A1 102395524 A 2419375 T3 2419375 A1 2581240 T3 2010264373 A1 2010120962 A1	21-10-2010 28-03-2012 25-07-2016 22-02-2012 02-09-2016 21-10-2010 21-10-2010
20	US 2012157731 A1	21-06-2012	US WO	2012157731 A1 2012082467 A1	21-06-2012 21-06-2012
25	US 2013156685 A1	20-06-2013	US WO	2013156685 A1 2013090486 A1	20-06-2013 20-06-2013
30	US 2014171714 A1	19-06-2014	US WO	2014171714 A1 2014100060 A1	19-06-2014 26-06-2014
35	EP 0921585 A2	09-06-1999	DE EP JP JP US	19754013 A1 0921585 A2 3008107 B2 H11292503 A 6086839 A	10-06-1999 09-06-1999 14-02-2000 26-10-1999 11-07-2000
40	US 6447736 B1	10-09-2002	DE EP JP JP US	19754012 A1 0921584 A2 3114097 B2 H11263601 A 6447736 B1	10-06-1999 09-06-1999 04-12-2000 28-09-1999 10-09-2002
45	DE 102006023248 A1	22-11-2007	CN DE EP US WO	101448731 A 102006023248 A1 2021274 A1 2009105356 A1 2007134727 A1	03-06-2009 22-11-2007 11-02-2009 23-04-2009 29-11-2007
50					
55					

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1616828 A2 [0003]